

PCT/JP 03/13520

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 2 4 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 0 1 5 2  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 0 1 5 2]

出 願 人  
Applicant(s): 大和紡績株式会社  
ダイワボウポリテック株式会社

RECEIVED	
, 12 DEC 2003	
WIPO	PCT

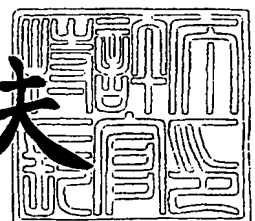
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R7190

【提出日】 平成14年10月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 2/16

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 8 7 7 番地 ダイワボウポリテック株式会社播磨研究所内

【氏名】 山本 博之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 8 7 7 番地 ダイワボウポリテック株式会社播磨研究所内

【氏名】 立野 仁志

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古郡播磨町古宮 8 7 7 番地 ダイワボウポリテック株式会社播磨研究所内

【氏名】 上笹 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002923

【氏名又は名称】 大和紡績株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 300049578

【氏名又は名称】 ダイワボウポリテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109305

【包括委任状番号】 0203319

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機電解液電池用セパレータ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維径  $15\ \mu\text{m}$  以下の繊維と、水分存在下で加熱することによってゲル化し得る樹脂（以下、「湿熱ゲル化樹脂」という。）を含む不織布で構成され、前記不織布を構成する繊維は、前記湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化したゲル化物（以下、「ゲル化物」という。）で固定されて、ASTM F 3168 に準拠して測定される不織布の平均孔径が  $0.3\sim 5\ \mu\text{m}$ 、且つ最大孔径が  $3\sim 20\ \mu\text{m}$  の範囲を満たす有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 2】 前記不織布表面が、膜状のゲル化物で部分的に被覆されている請求項 1 に記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 3】 前記膜状のゲル化物の不織布全表面に対する面積割合（以下、「膜状度」という。）が  $40\%\sim 80\%$  の範囲である請求項 2 に記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 4】 前記不織布を構成する繊維の平均繊維径が  $10\ \mu\text{m}$  以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 5】 前記湿熱ゲル化樹脂が繊維表面の少なくとも一部に存在しており、湿熱ゲル化繊維を構成している請求項 1～4 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 6】 前記湿熱ゲル化樹脂の不織布に占める割合が  $15\sim 50\text{mass}\%$  である請求項 1～5 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 7】 前記湿熱ゲル化樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体である請求項 1～6 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 8】 前記不織布を構成する繊維の繊維長が  $1\sim 20\text{mm}$  の範囲の短繊維であり、湿式抄紙された湿式不織布である請求項 1～7 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 9】 前記湿熱ゲル化樹脂が、繊維断面において湿熱ゲル化樹脂とその他の樹脂とが相互に隣接して配置されてなる分割型複合繊維である請求項 1～8 に記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 10】 前記分割型複合繊維が湿式抄紙段階で分割して、湿熱ゲル化繊維を発現し、湿熱ゲル化繊維が不織布中に略均一に存在している請求項 9 に記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 11】 前記不織布を構成する前記湿熱ゲル化樹脂以外の繊維がオレフィン系繊維である請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 12】 前記湿熱ゲル化樹脂を湿熱ゲル化させる前の不織シートが、親水処理されている請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 13】 前記湿熱ゲル化樹脂を湿熱ゲル化させる前の不織シートに脱塩水を滴下したときの不織シート表面における接触角が、脱塩水滴下 5 秒後、60 度以下である請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 14】 セパレータ表面に脱塩水を滴下したときの不織布表面における接触角が、脱塩水滴下 5 秒後、60 度以下である請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 15】 前記不織布の突き刺し強力が 5.5 N 以上、且つその標準偏差が 1.1 N 以下の範囲である請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 16】 前記不織布の厚みが 25 ～ 80  $\mu\text{m}$ 、比容積が 1.2 ～ 2.5  $\text{cm}^3/\text{g}$  の範囲である請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 17】 前記不織布に、前記湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化されて不織布を構成する繊維を固定する温度よりも融点が 10℃ 以上高く、且つ単繊維強度が 4.5  $\text{cN/dtex}$  以上の高強度繊維を、湿熱ゲル化樹脂 100 質量部とした場合、5 ～ 250 質量部の範囲含む請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【請求項 18】 前記不織布に、湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化する条件では実質的に収縮しない熱溶融性繊維を、前記湿熱ゲル化樹脂 100 質量部に対して、

10～300質量部の範囲含む請求項1～17のいずれかに記載の有機電解液電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水分存在下で加熱することによってゲル化し得る樹脂（以下、湿熱ゲル化樹脂という）を含む不織布であって、有機電解液電池用、特にリチウムイオン二次電池用に好適な湿熱ゲル化樹脂を用いたセパレータに関するものである。特に、安価に製造可能で、不織布生産時の歩留まりに優れた有機電解液電池用セパレータに関するものである。また、電解液保持性、微粉末短絡防止性及びデンドライト短絡防止性に優れた、つまり電池の不良品率に優れた有機電解液電池用セパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年のIT化および資源、環境に対する問題からアルカリ二次電池及び有機電解液二次電池に代表される二次電池の開発が盛んに行われており、特に有機電解液を用いるリチウムイオン二次電池は、高電圧、高容量、高出力でありながら重量が軽いため、製品の小型軽量化等の要求に伴い大きな市場を築いており、また、ハイブリッド自動車（HEV）や電気自動車（PEV）のバッテリーとしても開発が進められている。リチウムイオン電池は、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な複合金属酸化物からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な炭素材料等からなる負極と、セパレータと、有機電解液とからなる。特にリチウムイオン電池においては、電池性能を向上させるために、リチウムと他の金属とを電解液の存在下で電気化学的に合金化させた電極を用いることがある。しかし、この合金化の際にリチウム合金が微粉末化しこの微粉末化した合金がセパレータを通り抜け、もう一方の電極に達し短絡を引き起こす（以下、微粉末短絡という）という問題があるため、セパレータはこの短絡の防止のため特に孔径の小さなものが要求されている。また、電池の充放電を繰り返すうちに前記微粉末が電極上に針状に成長し、ついにはセパレータを突き破り短

絡を生じさせる（以下、デンドライト短絡という）という問題もあるため、セパレータは突き刺し強力の大きなものが要求されている。また同時に、微粉末短絡を防止するために、セパレータの孔径を小さくすると、両極間のイオン通過性が阻害され内部抵抗が大きくなる傾向となる。そのため、セパレータは厚みの薄いものも要求されている。そして、これらを同時に満たすものとして現在は微多孔膜が使用されている。

#### 【0003】

しかし、微多孔膜は製造工程が複雑であり高価であるため、安価品の検討が主に不織布で進められている。リチウムイオン電池用のセパレータは第一に孔径の小さなものが要求されるため種々の検討がなされてきた。まず、メルトブロー法により孔径を小さくしたものがあり（例えば、特許文献1及び2参照）、特に特許文献1では最大孔径30  $\mu\text{m}$ 以下と規定され、実施例ではポリプロピレンとポリエチレンの複合メルトブローにより最大孔径が25  $\mu\text{m}$ の不織布が開示されている。また、メルトブロー以外のものとして、細繊維度のポリエチレンテレフタレート繊維を用い最大孔径9  $\mu\text{m}$ とした湿式不織布が提案されている（特許文献3参照）。

#### 【0004】

一方、湿熱接着繊維を用いたセパレータとして、エチレンービニルアルコール共重合体を用いることが提案されている（例えば、特許文献4、5、6及び7参照）。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平7-138866号公報（請求項2）

#### 【0006】

##### 【特許文献2】

特開2000-123815号公報

#### 【0007】

##### 【特許文献3】

特開2002-151037号公報（第6頁、実施例1及び2）

【0008】

【特許文献4】

特開平3-257755号公報

【0009】

【特許文献5】

特開昭63-235558号公報

【0010】

【特許文献6】

特開平5-109397号公報

【0011】

【特許文献7】

特開平8-138645号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の電池セパレータには以下の問題点がある。まず、特許文献1に開示されるメルトブロー不織布はポリオレフィン繊維で形成されているが、製法上繊維が未延伸であるため単繊維強度が低く、電池の組立時に破れてしまったり、組み立てられても突き刺し強度が低いためデンドライト短絡防止性に劣る。また、特許文献2では、ポリフェニレンサルファイドを用いて不織布の強度を向上させ電池の組立時の改善を図っているが、ポリフェニレンサルファイドは高価であるため、コストダウンには寄与していない。

【0013】

また、特許文献3のセパレータは最大孔径が9  $\mu\text{m}$ であり、ある程度の微粉末短絡防止性は有しているが、平均孔径については検討されておらず十分ではなかった。また、構成繊維同士を熱接着させて不織布を形成する場合、バインダー樹脂の融点近傍以上の温度で実施する必要があるが、この温度ではバインダー繊維の熱溶解に伴う熱収縮が発生することによって不織布自体の熱収縮を引き起こし、不織布生産時の歩留まり（以下、「歩留まり」という）が悪かったり、また、不織布目付、厚み等にバラツキが生じやすくなったり、孔径のムラも大きくなる



ため、電解液が均一に保持できなかつたり、微粉末短絡、デンドライト短絡が共に生じやすかつたりして、電池の不良品率（以下、単に「電池の不良品率」という場合がある）が悪いといった問題があつた。また、不織布の孔径及び厚みを減少させるため熱ロール等による加圧接着を実施した場合、不織布の表面は融着の多い密な状態となり、内部は融着の少ない粗な状態となり易いことも電池の不良品率を悪くする一因でもある。さらに、電解液保持性が均一でなくなるため電池の内部抵抗が大きくなるといった問題もある。

#### 【0014】

また、特許文献4～7では湿熱接着繊維を使用したセパレータが開示されているが、いずれもアルカリ電池用のセパレータを目的としたもので、リチウムイオン電池に要求されるような孔径の小さいセパレータを得ることは困難である。

#### 【0015】

本発明はかかる事情に鑑みなされたものであつて、従来使用されている不織布を用いた多孔質セパレータに代わる、安価に製造可能で、歩留まりに優れ、微粉末短絡及びデンドライト短絡に優れた有機電解液電池用セパレータを提供することを目的とする。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため本発明の有機電解液電池用セパレータは、繊維径15 $\mu\text{m}$ 以下の繊維と、水分存在下で加熱することによってゲル化し得る樹脂（湿熱ゲル化樹脂）を含む不織布で構成され、前記不織布を構成する繊維は、前記湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化したゲル化物（ゲル化物）で固定されて、ASTM F31686に準拠して測定される不織布の平均孔径が0.3～5 $\mu\text{m}$ 、且つ最大孔径が3～20 $\mu\text{m}$ の範囲を満たすことを特徴とする。

#### 【0017】

前記不織布表面が、膜状のゲル化物で部分的に被覆されていることが好ましい。前記膜状のゲル化物の不織布全表面に対する面積割合（膜状度）が40%～80%の範囲であることが好ましい。膜状度のより好ましい下限は45%である。膜状度のより好ましい上限は75%である。また、さらに好ましい膜状度の下限

は50%である。さらに好ましい膜状度の上限は70%である。

範囲は45%~75%であり、特に好ましくは50%~70%である。

【0018】

また、前記不織布を構成する繊維の平均繊維径が10  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0019】

また、前記湿熱ゲル化樹脂が繊維表面の少なくとも一部に存在しており、湿熱ゲル化繊維を構成していることが好ましい。

【0020】

また、前記湿熱ゲル化樹脂の不織布に占める割合が15~50 mass%であることが好ましい。

【0021】

また、前記湿熱ゲル化樹脂がエチレン-ビニルアルコール共重合体であることが好ましい。

【0022】

また、前記不織布を構成する繊維の繊維長が1~20 mmの範囲の短繊維であり、湿式抄紙された湿式不織布であることが好ましい。

【0023】

また、前記湿熱ゲル化樹脂が、繊維断面において湿熱ゲル化樹脂とその他の樹脂とが相互に隣接して配置されてなる分割型複合繊維であることが好ましい。

【0024】

また、前記分割型複合繊維が湿式抄紙段階で分割して、湿熱ゲル化繊維を発現し、湿熱ゲル化繊維が不織布中に略均一に存在していることが好ましい。

【0025】

また、前記不織布を構成する前記湿熱ゲル化樹脂以外の繊維がオレフィン系繊維であることが好ましい。

【0026】

また、前記湿熱ゲル化樹脂を湿熱ゲル化させる前の不織シートが、親水処理されていることが好ましい。ここで不織シートとは、ウェブおよび不織布のことを

示す。ウェブとは、カードウェブ、エアレイウェブ、湿式抄造ウェブ等の構成繊維同士が接合していないものを示す。また、不織布は、前記ウェブを熱接着等による接着処理や、水流交絡、ニードルパンチ等の絡合処理等を施し、構成繊維同士が接合したものを示す。以下においても同様である。

#### 【0027】

また、前記湿熱ゲル化樹脂を湿熱ゲル化させる前の不織シートに脱塩水を滴下したときの不織シート表面における接触角が、脱塩水滴下5秒後、60度以下であることが好ましい。前記接触角は55度以下がさらに好ましく、とくに50度以下が好ましい。また、前記湿熱ゲル化樹脂を湿熱ゲル化させた後の不織布に脱塩水を滴下したときの不織布表面における接触角が、脱塩水滴下5秒後、60度以下であることが好ましい。前記接触角は55度以下がさらに好ましく、とくに50度以下が好ましい。

#### 【0028】

また、前記不織布の突き刺し強力が5.5N以上、且つその標準偏差が1.1N以下の範囲であることが好ましい。前記突き刺し強力の標準偏差は1N以下が好ましく、さらに好ましくは0.9N以下である。

#### 【0029】

前記不織布の厚みが25～80 $\mu$ m、比容積が1.2～2.5cm<sup>3</sup>/gの範囲であることが好ましい。

#### 【0030】

また、前記不織布に、前記湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化されて不織布を構成する繊維を固定する温度よりも融点が10℃以上高く、且つ単繊維強度が4.5cN/dtex以上の高強度繊維を、湿熱ゲル化樹脂100質量部とした場合、5～250質量部の範囲含むことが好ましい。

#### 【0031】

また、前記不織布に、湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化する条件では実質的に収縮しない熱溶融性繊維を、前記湿熱ゲル化樹脂100質量部に対して、10～300質量部の範囲含むことが好ましい。ここで、実質的に収縮しないとは、ゲル加工の際の不織布面積収縮率を5%未満にするような繊維を示す。

## 【0032】

## 【発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意研究を進めた結果、微粉末短絡に優れた不織布からなるセパレータを得るには、孔径を単に小さくするだけではなく、平均孔径と最大孔径のそれぞれの範囲を適正化すればよいことを着想した。そして、そのためには不織布を熱加工して細孔径化する時の収縮が小さく、バインダー樹脂が不織布の厚み方向へも略均一に固定されていればよいことが判明した。このような不織布にすることによって、目付及び厚みムラが小さくなり、さらに突き刺し強力が大きく、バラツキが抑制されるため、歩留まりに優れ、電池の不良品率、特にデンドライト短絡にも優れるセパレータが得られることが判明した。そして、不織布を構成するバインダー樹脂に特定な性質を持つ樹脂を用い、特定の熱加工方法を実施すれば、上記の目的を達成することができ、さらに従来の微多孔膜に比べ安価なセパレータが得られることを見出し本発明に到達した。

## 【0033】

以下、本発明の有機電解液電池用セパレータについて詳細に説明する。

## 【0034】

孔径の小さい不織布を得ようとする場合、熱を加えて軟化した樹脂を熱ロール等の熱圧着手段により一定の圧力以上で押し抜げて繊維間空隙を埋める方法が用いられる。しかし、従来の熱溶融性樹脂は該熱溶融性樹脂の融点以上に加熱する必要がある、前記熱溶融性樹脂の溶融に伴う熱収縮によって不織布の寸法変化が大きくなってしまう。その結果、歩留まりが悪くなったり、目付、厚み、孔径、突き刺し強力等のバラツキが大きくなるため、電池の不良品率、特に短絡防止性が悪かった。また、熱ロール等を使用した場合、不織布の表面は融着の多い密な状態となり、内部は融着の少ない粗な状態となり易く、電解液保持性が均一になりにくいため、電池の不良品率を悪くする一因となり易かった。

## 【0035】

そこで、本発明においては、従来の熱溶融性繊維のかわりに、水分存在下で、80℃以上の温度でゲル化膨潤する湿熱ゲル化樹脂を用い、前記湿熱ゲル化樹脂が湿熱によってゲル化したゲル化物で、不織布を構成する繊維を固定して、平均

孔径と最大孔径の範囲を適正化することで本発明の目的を達成した。つまり、不織布を構成する繊維をゲル化物で固定することによって、セパレータの引張強度及び突き刺し強度が大きくなり、電池組み立て時にセパレータが破れにくくなったり、デンドライト短絡防止性に優れたものとなる。さらに、平均孔径と最大孔径の範囲を適正化することで微粉末短絡防止性に優れたものとなる。本発明でいうゲル化物とは、湿熱ゲル化樹脂が湿熱によってゲル化したのち固化した樹脂のことを指し、本発明の有機電解液電池用セパレータは、セパレータを構成する繊維がこのゲル化物で固定されていることを特徴とする。

#### 【0036】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータを製造する際に、前記湿熱ゲル化樹脂を不織布またはウェブに均一に分散させることによって、平均孔径と最大孔径の範囲を適正化させやすくなる。また、ゲル加工前に前記不織布又はウェブ内に略均一に水分を保持させることによって、前記不織布又はウェブ内に存在する全湿熱ゲル化樹脂を略均一にゲル化させることが可能となり、より均一に構成する繊維間をゲル化物で固定させることが可能となるため、平均孔径と最大孔径の範囲が適正化しやすくなる。また、ゲル加工を水分存在下で前記湿熱ゲル化樹脂の〔融点－20℃以下〕の温度で実施することによって、前記湿熱ゲル化樹脂及び各構成繊維の融点以下での加工が可能になり、前記湿熱ゲル化樹脂及び各構成繊維の熔融に伴う収縮現象が発現しにくくなるため、不織布加工時の寸法変化が小さく、目付及び厚み等のバラツキの小さい、つまり、歩留まりに優れ、電池の不良品率の小さいセパレータが得ることができる。

#### 【0037】

特に、このような性質の湿熱ゲル化樹脂を使用し、熱ロール等によって高圧力下で加工すると、湿熱により不織布全体の湿熱ゲル化樹脂が瞬時にゲル化しながら押し上げられて不織布内に浸透させることができるため、不織布を構成する繊維をゲル化物で不織布の平面方向及び厚み方向いずれにおいても略均一に固定させることが可能となる。その結果、引張強度、突き刺し強度が大きく、不織布平均孔径と最大孔径の範囲が適正化され、突き刺し強度のバラツキの小さいセパレータを得ることができる。

## 【0038】

本発明の有機電解液電池用セパレータに使用する、水分存在下で加熱することによってゲル化し得る樹脂（湿熱ゲル化樹脂）とは、水分存在下で、80℃以上の温度でゲル化膨潤しゲル化物となって不織布を構成する繊維を固定可能な樹脂のことを示す。電池は様々な環境下で使用されるため、80℃以下でゲル化してしまうと電池での安定性が悪くなる。このような性質を持つ樹脂であればどのようなものでも良いが、中でも特定の組成をもつエチレンービニルアルコール共重合体が、湿熱ゲル加工性、耐水性および不織布熱加工時の寸法安定性の点で特に好ましい。エチレンービニルアルコール共重合体とは、エチレンー酢酸ビニル共重合体を鹸化することによって得られる重合体であり、その鹸化度は95%以上、より好ましくは98%以上のものである。また、エチレン含有率は20～50モル%であることが好ましい。より好ましくは25～45モル%である。鹸化度が95%未満であると繊維化の際、曳糸性が悪くなる傾向である。また、低温でもゲル化しやすくなるため繊維製造及び不織布加工工程でトラブルが発生し易くなる。さらに、電池に組み込んだとき、電解液中での化学的安定性が悪かったり、高温下での安定性が悪くなる。また、エチレン含有率が20モル%未満の場合も同様に、曳糸性が悪くなり、また、軟化しやすくなるため繊維製造及び不織布加工工程でトラブルが発生し易くなったり、さらに、電池に組み込んだとき、電解液中での化学的安定性が悪かったり、高温下での安定性が悪くなる。一方、エチレン含有率が50モル%を超えると湿熱ゲル化温度が高くなり、所望の平均孔径及び最大孔径を得るには、加工温度を融点近傍まで上げざるを得なくなり、その結果不織布の寸法安定性に悪影響を及ぼしたりする。

## 【0039】

湿熱ゲル化樹脂の形態としては、パウダーであっても、エマルジョンであっても、フィルムであっても、湿熱ゲル化樹脂のみからなる単一繊維であっても、他の樹脂との複合繊維であっても構わないが、不織布の製造工程性の点から繊維形態であることが好ましい。その断面形状は、単一繊維の場合は、円形、中空、異型、楕円形、星形、偏平形等こだわらないが繊維製造の容易さから円形であることが好ましい。また、複合繊維の場合は、同心円型、偏芯鞘芯型、並列型、分割

型、海島型等何れであっても構わないが、湿熱ゲル化樹脂がゲル加工時に、その表面の少なくとも一部を占めていることが重要である。特に、湿熱ゲル化樹脂以外の他の樹脂とが相互に隣接して配置されてなる分割型複合繊維であることが好ましく、放射状型、櫛形、碁盤型等互いが独立して存在しているものが好ましい。

#### 【0040】

そして、この湿熱ゲル化樹脂が他の樹脂との分割型複合繊維である場合、その他の樹脂は湿熱ゲル化樹脂と相溶性の良いものであっても構わないが、相溶性の良くないものが好ましい。なぜならば、相溶性の良くない樹脂であれば、剥離分割が可能であるため、極細繊維化することによって、より均一な構成繊維間の固定が可能となり、平均孔径及び最大孔径の範囲の適正化に寄与するからである。他の樹脂としては、湿熱ゲル化樹脂と相溶性の良くないものであれば特にこだわらないが、中でもポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、また、それらの共重合体等が好ましく、特にポリプロピレンが繊維製造および電池電解液に対する安定性の点から好ましい。

#### 【0041】

この湿熱ゲル化樹脂は、セパレータ全体に対して15～50mass%の範囲で含まれていることが好ましい。より好ましい湿熱ゲル化樹脂の含有率の下限は17mass%である。より好ましい含有率の上限は45mass%である。また、さらに好ましい含有率の下限は20mass%である。さらに好ましい含有率の上限は40mass%である。湿熱ゲル化樹脂の含有率が15mass%未満であると、ゲル加工してもゲル化物を不織布中に均一に拡げたり、繊維間へ十分に浸透させることが難しくなり、その結果、平均孔径と最大孔径の範囲が適正化しにくくなったり、突き刺し強方にバラツキが生じ易くなる恐れがある。特に最大孔径を小さくすることが困難になる。また、不織布を構成する繊維の固定箇所が少なくなるため突き刺し強力も小さくなる傾向にある。一方、含有率が50mass%を超えると、不織布表面がフィルム化し易くなり、電解液保持性が低下し、電池の内部抵抗が上がる傾向がある。また、ゲル加工の際、湿熱ゲル化樹脂がロール等へ粘着し易くなり、不織布製造工程性が悪くなる傾向がある。

## 【0042】

本発明の電池セパレータに使用する不織布を構成する繊維において、湿熱ゲル化樹脂を除いた繊維の繊維径は $15\mu\text{m}$ 以下であることが重要である。より好ましい繊維径は $14\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましい繊維径は $13\mu\text{m}$ 以下であり、本不織布を構成する全繊維がこの範囲であることが好ましい。また、繊維径の下限は不織布製造工程が可能な範囲であればよく特に限定しないが、特に湿式抄紙の場合の繊維分散性を考慮すると $2\mu\text{m}$ 以上が好ましい。また、前記不織布を構成する全繊維の平均繊維径は $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $9\mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましくは $8\mu\text{m}$ 以下である。この繊維径は、繊維断面において、その断面形状が円形であるときはその直径が、非円形であるときは短軸方向の最大厚みのことを指す。繊維断面が非円形である場合の短軸方向の最大厚みとは、前記繊維を前記繊維の長軸方向を水平面に平行に自然状態で静置した場合の垂直方向の最大高さのことであり、自然状態とは静置した繊維に重力以外何ら外力が加えられていない場合と仮定したことを示す。この繊維径が $15\mu\text{m}$ を超え、または、平均繊維径が $10\mu\text{m}$ を超えると、セパレータの孔径を所望の範囲とすることが困難になり、その結果、微粉末短絡が発生しやすくなる傾向がある。また、厚みを薄くすることが難しくなり、電池の内部抵抗が大きくなる傾向がある。

## 【0043】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータに使用する不織布を構成する繊維において、湿熱ゲル化樹脂を繊維表面の一部とする湿熱ゲル化繊維を含む繊維の繊維径は $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましい繊維径は $14\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましい繊維径は $13\mu\text{m}$ 以下であり、本不織布を構成する全繊維がこの範囲であることが好ましい。特に、平均孔径及び最大孔径を所望の範囲とするためには、湿熱ゲル化樹脂が繊維形状である場合、湿熱ゲル化繊維の繊維径は小さいことが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。このような極細繊維を得るには、前記湿熱ゲル化樹脂と相溶性の良くない樹脂との分割型複合繊維とし、分割発現させて得ることが好ましい。例えば、8～20分割程度の分割型紡糸ノズルを使用して1～3 d t e x 程度の分割型複合繊維を得て、分割発現さ



せるとよい。また、繊維径の下限は不織布製造工程が可能な範囲であればよく特に限定しないが、特に湿式抄紙の場合の繊維分散性を考慮すると  $2\mu\text{m}$  以上が好ましい。また、前記不織布を構成する全繊維の平均繊維径は  $10\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。より好ましくは  $9\mu\text{m}$  以下である。さらに好ましくは  $8\mu\text{m}$  以下である。この繊維径は上記にて定義したとおりである。この最大厚みが  $15\mu\text{m}$  を超え、または、平均径が  $10\mu\text{m}$  を超えると、孔径を本発明の範囲とすることが困難になり、その結果、微粉末短絡発生しやすくなる傾向がある。また、厚みを薄くすることが難しくなり、電池の内部抵抗が大きくなる傾向がある。

#### 【0044】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータを構成する繊維には、デンドライト短絡防止性をより高める目的で、不織布の突き刺し強力を大きくするため、湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化されて不織布を構成する繊維を固定する温度よりも融点が  $10^{\circ}\text{C}$  以上高く、且つ単繊維強度が  $4.5\text{cN/dtex}$  以上の高強度繊維を含んでいることが好ましい。そして、該高強度繊維の割合は、湿熱ゲル化樹脂を 100 質量部とした場合、5～250 質量部含むことが好ましい。より好ましい添加量の下限は 10 質量部である。より好ましい添加量の上限は 220 質量部である。また、さらに好ましい添加量の下限は 20 質量部である。さらに好ましい添加量の上限は 200 質量部である。添加量が 5 質量部未満であると突き刺し強力の向上に寄与しにくく、デンドライト短絡が発生しやすくなる傾向であり、50 質量部を超えると孔径を小さくすることが難しくなり、微粉末短絡が発生しやすくなる。また、前記高強度繊維の単繊維強度は  $5\text{cN/dtex}$  以上がより好ましく、更に好ましくは  $5.5\text{cN/dtex}$  以上である。単繊維強度が  $4.5\text{cN/dtex}$  未満であると突き刺し強力の向上に寄与しにくくなり、デンドライト短絡が発生しやすくなる傾向である。また、前記高強度繊維の融点は、ゲル加工温度よりも融点が  $10^{\circ}\text{C}$  以上高いことが好ましく、 $15^{\circ}\text{C}$  以上がより好ましく、更に好ましくは  $20^{\circ}\text{C}$  以上である。 $10^{\circ}\text{C}$  未満であるとゲル加工の際、前記高強度繊維の樹脂の軟化または熔融に伴う収縮が発生し易くなり、不織布の目付、厚み、孔径等のムラが発生しやすく、その結果、歩留まりが低下したり、微粉末短絡、デンドライト短絡が発生しやすくなる傾向がある。前記高強度繊維を

構成する樹脂は上記の性質を有するものから選ばれ、ポリプロピレン、ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール、カーボン等、何れでも良いがポリオレフィン系が好ましく、特にポリプロピレンが繊維製造、電解液安定性、コスト等の点から好ましい。また繊維形態は、単一繊維であっても、複合繊維であってもかまわず、その断面形状は単一繊維である場合は、円形、中空、異型、楕円形、星形、偏平形等こだわらないが繊維製造の容易さから円形であることが好ましい。また、複合繊維である場合は、同心円型、偏芯芯鞘型、並列型、海島型、分割型等何れであっても構わない。

#### 【0045】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータは、ゲル化物によって不織布を構成する繊維を固定しているため、湿熱でゲル化しない他の熱溶融性繊維は含まなくても構わないが、不織布製造工程の簡便化、または、不織布の引張強度向上の目的等で添加しても構わない。熱溶融性繊維を添加する場合、好ましい添加量は、湿熱ゲル化樹脂を100質量部とした場合、10～300質量部含むことが好ましい。より好ましい添加量の下限は20質量部である。より好ましい添加量の上限は250質量部である。また、さらに好ましい添加量の下限は30質量部である。さらに好ましい添加量の上限は200質量部である。添加量が10質量部未満であると添加による効果が認められにくい。一方、300質量部を超えると不織布の孔径の低減が難しくなり、その結果微粉末短絡が発生しやすくなる傾向がある。

#### 【0046】

前記熱溶融性繊維は、水分存在下でゲル化せず融点ピーク温度付近で溶融し、繊維間を結合させる働きをする繊維を指し、湿熱ゲル化樹脂と区別するものである。これに用いる樹脂は問わないが、ゲル加工時に実質的に不織布に収縮を生じさせないとは、ゲル加工の際の不織布面積収縮率を5%未満にするような繊維を示す。また、これに用いる樹脂は問わないが、電解液安定性の点よりポリオレフィン系の樹脂を用いるのが好ましい。

#### 【0047】

この熱溶融性繊維は単一繊維であっても構わないが、特に鞘が低融点樹脂、芯が鞘樹脂よりも高融点である樹脂で構成された芯鞘型複合繊維を使用することが好ましい。例えば、ポリプロピレン／ポリエチレン、ポリプロピレン／エチレンープロピレン共重合体、ポリプロピレン／エチレンーアクリル酸メチル共重合体、ポリプロピレン／エチレンー酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。芯樹脂と鞘樹脂の好ましい割合は、芯樹脂：鞘樹脂＝30：70～70：30（容積比）程度が好ましい。繊維断面形状は、同心円型、偏芯芯鞘型、並列型、海島型等何れであっても構わないが、同心円型が特に好ましい。

#### 【0048】

また、本発明に用いる不織布には上記で述べた繊維以外の繊維も含んでいても構わない。この場合の繊維形態も、単一繊維であっても、複合繊維であってもかまわず、その断面形状は単一繊維である場合は、円形、中空、異型、楕円形、星形、偏平形等こだわらないが繊維製造の容易さから円形であることが好ましい。また、複合繊維である場合は、同心円型、偏芯芯鞘型、並列型、海島型、分割型等何れであっても構わない。また、樹脂もいずれでも構わないが、ポリオレフィン系が電解液安定性の点から特に好ましい。

#### 【0049】

また前記繊維へは必要に応じて、本発明の効果を妨げない範囲で、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、造核剤、滑剤、帯電防止剤、顔料、可塑剤、親水化剤などの添加剤を適宜添加しても良い。

#### 【0050】

本発明の有機電解液電池用セパレータは、その平均孔径が0.3～5 $\mu\text{m}$ 、且つ最大孔径が3～20 $\mu\text{m}$ であることが必要である。より好ましい平均孔径の下限は0.4 $\mu\text{m}$ である。より好ましい平均孔径の上限は4.5 $\mu\text{m}$ である。また、さらに好ましい平均孔径の下限は0.5 $\mu\text{m}$ である。さらに好ましい平均孔径の上限は4 $\mu\text{m}$ である。また、より好ましい最大孔径の下限は4 $\mu\text{m}$ である。より好ましい最大孔径の上限は19 $\mu\text{m}$ である。また、さらに好ましい最大孔径の下限は5 $\mu\text{m}$ である。さらに好ましい最大孔径の上限は18 $\mu\text{m}$ である。これらを、同時に満たすことによって、微粉末短絡防止性およびデンドライト短絡防止性に

優れたセパレータを得ることができるのである。平均孔径が $0.3\mu\text{m}$ 未満、または、最大孔径が $3\mu\text{m}$ 未満であると、電解液保持性が悪くなり、電池の内部抵抗が大きくなる傾向にある。また、平均孔径が $5\mu\text{m}$ を超えると、または、最大孔径が $20\mu\text{m}$ を超えると微粉末短絡、及びデンドライト短絡が発生する傾向にある。

#### 【0051】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータに使用する不織布において、湿熱ゲル化樹脂が湿熱によってゲル化しながら押し上げられて不織布を構成する繊維間を埋めながらゲル化物となって固定し、その際、膜状のゲル化物となって不織布表面を部分的に被覆するとよい。この膜状の不織布全表面に対する割合（膜状度）が $40\%\sim 80\%$ の範囲であることが好ましい。膜状度のより好ましい下限は $45\%$ である。膜状度の好ましい上限は $75\%$ である。また、さらに好ましい膜状度の下限は $50\%$ である。さらに好ましい膜状度の上限は $70\%$ である。この膜状度は、ゲル化物の拡がり度合い、つまり、繊維間への浸透度を表す指標であり、この値が大きいほどこのゲル化物が不織布表面及び内部に略均一に拡がっていることを示す。膜状度が $40\%$ 未満であると、ゲル化物の繊維間への浸透が不十分であるため平均孔径と最大孔径の範囲が適正化しにくく、特に最大孔径が大きくなる傾向があり、その結果、微粉末短絡が生じやすくなる傾向がある。一方、膜状度が $80\%$ を超えると不織布がフィルム化されて孔が存在しない領域が大きくなり易く、その結果、電解液通過性が悪くなり、電池の内部抵抗が大きくなる傾向にある。

#### 【0052】

特に本発明のように平均孔径と最大孔径の範囲が適正化されたセパレータを得るには、ゲル加工の際、不織シート全体に存在する湿熱ゲル化樹脂をより均一にゲル化させることが重要である。そのためには、ゲル加工前に水分を不織シート内部まで全体に均一に付与させることが重要であり、不織布シートがより均一な水濡れ性を有していることが重要である。よって、ゲル加工前の脱塩水による不織シート表面の接触角が脱塩水滴下5秒後、 $60$ 度以下であることが好ましい。より好ましい接触角は $55$ 度以下である。さらに好ましい接触角は $50$ 度以下で

ある。この脱塩水による接触角は、不織シートの水濡れ性を表す指標であり、接触角が小さいほど水に濡れやすいため、不織布シートにより均一に水分を付与することができる。脱塩水による不織シート表面の接触角が60度を超えるとこの水濡れ性が不足しやすくなるため、均一に水分を付与させることが難しくなる。

#### 【0053】

そして、本発明のセパレータにポリオレフィン樹脂のような疎水性を示す繊維を使用した場合は、この水濡れ性が不足しやすく均一に水分を付与させることが難しくなるため、親水処理を施すことが好ましい。

#### 【0054】

親水処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線処理、フッ素処理、グラフト処理、スルホン化処理および界面活性剤処理等が挙げられる。

#### 【0055】

例えば、コロナ放電処理であれば、不織シートの両面にそれぞれ1～20回処理するとよく、処理した総放電量が0.05～10kW・分/m<sup>2</sup>の範囲で処理するとよい。フッ素処理であれば、不織シートに不活性性ガスで希釈したフッ素ガスと、酸素ガスや亜硫酸ガス等との混合ガスに接触させ親水基を導入する方法、グラフト重合処理であれば、ビニルモノマーと重合開始剤とを含む溶液中に不織シートを浸漬して加熱する方法、不織シートにビニルモノマーを塗布した後に放射線を照射する方法等を用いるとよく、さらに、ビニルモノマー溶液と不織シートとを接触させる前に、紫外線照射、コロナ放電、プラズマ放電などにより、不織布表面を改質処理すれば、効率的にグラフト重合でき好ましい。スルホン化処理としては、濃硫酸処理、発煙硫酸処理、クロロスルホン酸処理、無水硫酸処理などが挙げられる。界面活性剤処理であれば、親水性能を有するアニオン系界面活性剤またはノニオン系界面活性剤の溶液中に不織シートを浸漬したり、この溶液を不織シートに塗布して付着させる方法等があるが、特にフッ素処理がゲル加工時に、不織シート内部までより均一に水分を付与させることができるため好ましい。さらにフッ素処理は、樹脂表面のより深くまで親水基を導入させることができるため、ゲル加工後にも親水性の低下が小さく、ゲル加工後も不織布の親水性を保つことができる。

## 【0056】

フッ素処理での、混合ガス中のフッ素の濃度は0.01～80体積%の範囲が好ましい。より好ましい下限は0.1体積%、上限は30体積%である。また、反応温度は10℃～50℃の範囲が好ましい。また、反応時間は特に限定されないが1秒～30分が好ましい。

## 【0057】

また、上述したような親水処理は、ゲル加工後の不織布に施しても全く構わない。処理方法は、上述したいかなる方法であっても、また、二種以上組み合わせても構わない。

## 【0058】

また、本発明で得られた有機電解液電池用セパレータの脱塩水による前記セパレータ表面の接触角も脱塩水滴下5秒後、60度以下であることが好ましい。より好ましい接触角は55度以下である。さらに好ましい接触角は50度以下である。この接触角は、ゲル加工による濡れ性の低下度合いを表す指標となる。ゲル加工後の接触角も60度以下に維持できるような親水処理が、本発明のゲル加工前のウェブまたは不織布の内部まで均一に水分を付与することができるため好ましい。このようなゲル加工後の接触角も60度以下に維持できるような親水処理は上述したように、フッ素処理が挙げられるが、同様な効果を有する処理方法であればどのような方法であっても構わない。

## 【0059】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータの突き刺し強力は5.5N以上であることが好ましい。より好ましくは5.7N以上であり、さらに好ましくは5.9N以上である。この突き刺し強力はデンドライト短絡防止性の程度を表す代用特性であり、この値が大きいほどデンドライト短絡が発生しにくいことを示す。そして、この突き刺し強力が5.5N未満であるとデンドライト短絡が発生しやすくなる。また、突き刺し強力の標準偏差は1.1N以下であることが好ましい。より好ましくは1N以下であり、さらに好ましくは0.9N以下である。この突き刺し強力の標準偏差は、突き刺し強力のバラツキを表す指標であり、この値が大きいほど部分的に突き刺し強力の小さい部分が存在するためデンドライト

短絡が発生しやすくなる。そして、この標準偏差が1.1Nを越えると、前述したようにデンドライト短絡が発生しやすくなる傾向にある。

#### 【0060】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータの厚みは25～80 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。厚みのより好ましい下限は30 $\mu\text{m}$ である。厚みのより好ましい上限は70 $\mu\text{m}$ である。また、厚みのさらに好ましい下限は30 $\mu\text{m}$ である。厚みのさらに好ましい上限は60 $\mu\text{m}$ である。セパレータの厚みが25 $\mu\text{m}$ 未満であるとセパレータの孔径、特に最大孔径が大きくなる傾向があり、微粉末短絡防止性及びデンドライト短絡防止性に劣る傾向にある。一方、厚みが80 $\mu\text{m}$ を超えると電解液通過性が悪くなり、電池の内部抵抗が大きくなる傾向にある。また、電池体積当たりの電極板数が減少することになるため、電池性能も劣る傾向にある。また、同時に本発明の電池セパレータの比容積は1.2～2.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ であることが好ましい。より好ましい比容積の下限は1.3 $\text{cm}^3/\text{g}$ である。より好ましい比容積の上限は2.3 $\text{cm}^3/\text{g}$ である。また、さらに好ましい比容積の下限は1.4 $\text{cm}^3/\text{g}$ である。さらに好ましい比容積の上限は2.1 $\text{cm}^3/\text{g}$ である。比容積が1.2 $\text{cm}^3/\text{g}$ 未満であると不織布が緻密になりすぎ電解液保持性が悪くなり、その結果電池の内部抵抗が大きくなる傾向にある。一方、比容積が2.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ を超えると不織布の嵩が大きくなりすぎ、セパレータの孔径を小さくすることが難しくなり、その結果、微粉末短絡が発生しやすくなる。

#### 【0061】

次に本発明の有機電解液電池用セパレータの製造方法について説明する。本発明の基材となる不織布の製造方法としては、カード法、エアレイ法に代表される乾式不織布でも構わないが、より均一な不織布を得るためには湿式抄造法による湿式不織布が望ましい。用いられる繊維の繊維長は1～20mmであることが好ましい。より好ましい繊維長の下限は2mmである。より好ましい繊維長の上限は15mmである。また、さらに好ましい繊維長の下限は3mmである。さらに好ましい繊維長の上限は12mmである。繊維長が1mm未満であると、突き刺し強力に劣り、その結果、デンドライト短絡が発生しやすくなる傾向にある。ま

た、20mmを超えるとスラリー中における繊維の分散性が悪くなり地合の均一な不織布を得ることが難しくなり、特に最大孔径が大きくなりやすく、微粉末短絡が発生しやすくなる傾向がある。

### 【0062】

湿式抄紙の場合は通常の方法で行えば良く、それぞれの繊維を所望の範囲となるように混合して、0.01～0.6mass%の濃度になるように水に分散させ、スラリーを調整する。このとき少量の分散剤を加えても良い。スラリーを構成する繊維として、剥離分割型の分割型複合繊維を使用する場合、スラリーの離解、叩解処理時に前記繊維を分割発現させておくと、抄紙したときに分割発現した繊維が不織布中により均一に分散されるので、より緻密で平均孔径と最大孔径が適正化され、突き刺し強力バラツキの小さなセパレータが得やすくなる。特に、湿熱ゲル化樹脂を含む分割型複合繊維を使用して、スラリーの離解、叩解処理時に前記繊維を分割発現させておくと、抄紙したときに極細繊維化した湿熱ゲル化繊維が不織布中により均一に分散させることができる。これにより、湿熱ゲル化繊維がゲル化したときに、押し広げられながら繊維間に浸透しゲル化物となって構成する繊維を略均一に固定することができ、より平均孔径と最大孔径が適正化され、突き刺し強力が大きく、突き刺し強力バラツキの小さいセパレータが得やすくなる。その結果、微粉末短絡防止性及びデンドライト短絡防止性により優れたセパレータを得ることができる。前記スラリーは短網式、円網式、長網式あるいはそれらを組み合わせた抄紙機等を用いて抄紙し、目付15～50g/m<sup>2</sup>の湿式抄紙ウェブを得る。

### 【0063】

そして本発明の有機電解液電池用セパレータは、主に上記の方法によって抄紙されて、水分率を20～200mass%とした含水ウェブに、または、抄紙ウェブを一旦熱処理によって繊維間を軽く結合させた後その不織布へその質量の20%～200mass%の水分を付与した後、80℃以上、湿熱ゲル化樹脂の融点-20℃以下に加熱した熱ロール等により熱圧着することが好ましい。また、線圧350～750N/cmの圧力で処理することが好ましい。かかる処理によって、前記セパレータの平均孔径と最大孔径の範囲を適正化し、また、突き刺し強力のパ



ラツキを小さくすることができ好ましい。

#### 【0064】

本発明の不織布を得るには、湿熱ゲル化樹脂の内部まで水分を吸収させる必要はなく、その周囲に水分が付着している状態であればよい。このような状態にある繊維ウェブを上記の方法で加熱体に挟持すれば、瞬間的に発生する水蒸気は加熱体により繊維ウェブ内に封じ込められ、湿熱ゲル化樹脂を瞬時に、不織布内部までゲル化させることができる。

#### 【0065】

ゲル加工前にウェブまたは不織布に与える水分率は20mass%～200mass%が好ましい。より好ましい水分率の下限は30mass%である。より好ましい水分率の上限は180mass%である。また、さらに好ましい水分率の下限は40mass%である。さらに好ましい水分率の上限は150mass%である。水分率が20mass%未満であるとゲル化が十分に起こらず、構成繊維間へ湿熱ゲル化樹脂を浸透させにくいため、平均孔径と最大孔径の範囲の適正化に寄与しにくい。一方、水分率が200mass%を超えるとゲル加工の際、不織布表面と内部に均一に熱がかかりにくく、不織布表面のみがフィルム化し、得られるセパレータの厚み方向のゲル化度合いが均一でなくなり、構成する繊維の固定が不均一となり、厚み方向の孔径ムラが大きくなる傾向がある。この水分の付与方法としては、スプレー、水槽へのディッピング等いずれであっても構わない。

#### 【0066】

ゲル加工時の温度は、80℃以上、湿熱ゲル化樹脂の融点－20℃が好ましい。より好ましい加工温度の下限は90℃である。より好ましい加工温度の上限は140℃である。また、さらに好ましい加工温度の下限は100℃である。さらに好ましい加工温度の上限は135℃である。加工温度が80℃未満であると十分にゲル化させることが難しく、構成する繊維の固定が十分でなかったり、平均孔径と最大孔径の範囲を適正化することが難しい傾向がある。一方、湿熱ゲル化樹脂の融点－20℃を超えると、ゲル加工に熱ロールを使用する場合、ロールに前記湿熱ゲル化樹脂が粘着しやすかったり、不織布に収縮が発生し寸法安定性が悪くなったりして、歩留まりが低下しやすくなったり、電池の不良品率が大きく

なりやすくなる傾向がある。

#### 【0067】

また、ゲル加工時の線圧は、 $350 \sim 750 \text{ N/cm}$ の範囲が好ましい。より好ましい線圧の下限は $400 \text{ N/cm}$ である。より好ましい線圧の上限は $700 \text{ N/cm}$ である。線圧が $350 \text{ N/cm}$ 未満であると、湿熱ゲル化樹脂を不織布内部まで十分に浸透させることが難しく、また、不織布表面のゲル化物を膜状化させにくくなる。その結果、平均孔径と最大孔径の範囲の適正化に寄与しにくく、微粉末短絡が生じやすくなる傾向がある。一方、線圧が $750 \text{ N/cm}$ を超えると圧力が大きすぎるため、繊維の切断が起こりやすく、貫通孔が孔きやすくなり、その結果、微粉末短絡が生じやすくなったり、セパレータの引っ張り強力が小さくなる傾向がある。

#### 【0068】

また、ゲル加工時熱ロールへの湿熱ゲル化樹脂による粘着が発生する場合、必要に応じて界面活性剤等の離型剤等を使用しても構わない。また、ゲル加工後の不織布に本発明の効果を損なわない範囲で、油剤、糊剤等を添加しても構わない。

#### 【0069】

また、必要に応じて、本発明の効果を妨げない範囲で、ウェブまたは不織布へ水流交絡処理を施しても構わない。水流交絡処理を施すことによって、構成繊維に分割型複合繊維を用いる場合に分割を促進させたり、繊維同士の交絡度を高めたりすることができる。

#### 【0070】

また、本発明の有機電解液電池用セパレータの目付は $15 \sim 50 \text{ g/m}^2$ が好ましい。より好ましい目付の下限は $20 \text{ g/m}^2$ である。より好ましい目付の上限は $45 \text{ g/m}^2$ である。また、さらに好ましい目付の下限は $25 \text{ g/m}^2$ である。さらに好ましい目付の上限は $40 \text{ g/m}^2$ である。目付が $15 \text{ g/m}^2$ 未満では、最大孔径が大きくなりやすく微粉末短絡が発生しやすくなる。 $50 \text{ g/m}^2$ を超えると、厚みの制御がしにくくなるため電池の内部抵抗が大きくなりやすくなる。

#### 【0071】

**【実施例】**

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。なお融点、単繊維繊度、単繊維強度、厚み、突き刺し強力、突き刺し強力 of 標準偏差、平均孔径、最大孔径、不織布表面の膜状度、不織布表面の接触角、及び不織布面積収縮率（以下、「加工時収縮率」という）は以下の方法により測定した。

（１）融点：JIS K 7121（DSC法）に準じ測定した。

（２）単繊維繊度：JIS L 1013に準じて測定した。

（３）単繊維強度：JIS L 1015に準じ、引張試験機を用いて、試料の掴み間隔を20mmとし、繊維が切断したときの荷重値を測定し単繊維強度とした。

（４）厚み：175kPa荷重（JIS-B-7502に準じたマイクロメーターによる測定）により、3枚の試料のそれぞれ異なる10箇所厚みを測定し、計30箇所の平均値を求めた。

（５）突き刺し強力：カトーテック（株）製「KES-G5 ハンディー圧縮試験機」を用いて、縦30mm、横100mmの大きさに裁断した不織布を準備し、試料の上に縦46mm、横86mm、厚み7mmのアルミ板の中央部に直径11mmの孔を有する押さえ板を載置した後、先端部が1mmφの球状部、軸の部分が底面直径2.2mm、高さ18.7mmの円錐状になった針を、2mm/秒の速度で押さえ板の孔の中央に垂直に突き刺した時の最大荷重（N）を測定し、突き刺し強力とした。なお、この突き刺し強力は4枚の試料のそれぞれ異なる15箇所厚みを測定し、計60箇所の平均値とした。

（６）突き刺し強力 of 標準偏差：上記で測定したn=60の標準偏差を求めた。

（７）平均孔径・最大孔径：パームポロメータ（Porous Materials Inc.製）を使用し、ASTM F 316 86に準じ、バブルポイント法によって測定した。

（８）不織布表面の膜状度：不織布の任意の10箇所の表面を200倍の倍率で電子顕微鏡にて撮影する。例えば、図3（a）～（d）に示すように、該不織布表面において、各繊維が隣接する繊維同士が連続して固定されている面積の不織布全面積に対する百分率を算出した。

(9) 不織シート表面の接触角: 協和界面化学社製、接触角計 (洗浄度評価システム)、型式: CA-X150 を用いて、図 1 に示すように、ガラス板 1 の上に、縦 1 cm、横 5 cm の試料 2 をのせてテープで固定する。次に、試料 2 の上にマイクロシリンジで正確に純水 3 を 2 マイクロリットル滴下する。5 秒間放置後、図 1 で示す水滴の直径  $a$  及び高さ  $h$  を測定する。前記直径  $a$  及び高さ  $h$  から、次の算式を用いて接触角  $\theta$  を求める。

$$\tan (\theta / 2) = h / (a / 2)$$

(10) 加工時収縮率 (%) : 下記式の通り算出する。

$$[1 - (\text{ゲル加工後不織布面積} / \text{ゲル加工前不織シート面積})] \times 100$$

実施例および比較例に用いられる繊維原料を以下のとおり準備した。

#### 【0072】

##### [繊維 1]

第 1 成分を湿熱ゲル化樹脂として、エチレン含有量 38 モル%、鹸化度 99% のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH、日本合成化学社製、ソアノール K3835BN、融点 170℃) を使用し、第二成分をポリプロピレン (PP、日本ポリケム社製、SA03B、融点 163℃) とし、公知の方法によって溶融紡糸し、150℃の空気中にて 3 倍に延伸し、放射状の 16 分割断面形状を有し、第一成分/第二成分の面積比が 50/50、繊維長 6 mm の分割型複合繊維を得た。

#### 【0073】

##### [繊維 2]

第 1 成分を高密度ポリエチレン (HDPE、日本ポリケム社製、HE490、融点 132℃)、第二成分をポリプロピレン (日本ポリケム社製、SA03B、融点 163℃) であって、公知の方法によって溶融紡糸し、90℃の温水中にて 5 倍に延伸し、放射状の 16 分割断面形状を有し、第一成分/第二成分の面積比が 50/50、繊維長 6 mm の分割型複合繊維を得た。

#### 【0074】

##### [繊維 3]

鞘成分を高密度ポリエチレン (日本ポリケム社製、HE490、融点 132℃

）、芯成分をポリプロピレン（日本ポリケム社製、SA03B、融点163℃）とし、公知の方法によって熔融紡糸し、90℃の温水中にて4倍に延伸し、芯成分／鞘成分の面積比が50／50、繊維長10mmの同芯円鞘芯型複合繊維を得た。

#### 【0075】

##### [繊維4]

ポリプロピレン（日本ポリケム社製、SA03B、融点163℃）を公知の方法によって熔融紡糸し、150℃の空気中にて3倍に延伸し、単繊維強度5.8 cN/dtex、繊維長10mmの丸断面ポリプロピレン単一繊維を得た。

#### 【0076】

##### [実施例1]

織度1.4 dtexの繊維1を50mass%（分割後短軸厚み、PP 2.57 μm、EVOH 2.66 μm）、0.8 dtexの繊維3を30mass%（繊維径10.3 μm）、0.6 dtexの繊維5を20mass%（繊維径8.37 μm）を混合して、0.5mass%の濃度になるように水分散スラリーを調製した。得られた水分散スラリーを、円網式湿式抄紙機および短網式湿式抄紙機からそれぞれ目付15 g/m<sup>2</sup>の湿式抄紙ウェブを作製して抄き合わせた。次いでシリンドラヤー機を用いて135℃で熱処理し、乾燥させるとともに、繊維1の湿熱ゲル化樹脂及び繊維4の鞘成分により仮接着させ、目付30 g/m<sup>2</sup>の湿式不織布をロールにて巻き取った。得られた湿式不織布において、繊維1はほぼ100%分割し、不織布中に略均一に分散していた。なお分割率は、不織布の長手方向が断面となるように束ねて1mm径の穴のあいた金属プレートに通し、電子顕微鏡を用いて400倍に拡大して、分割された繊維の割合を算出して求めた。

#### 【0077】

次いで、前記湿式不織布を、ガス組成がフッ素1体積%、酸素73体積%、窒素26体積%からなる混合ガスを処理器に導入し、室温（25℃）において1分間処理した。その後、60℃の湯で洗浄し、熱風乾燥機で70℃にて乾燥し、親水処理不織布とした。得られた不織布の脱塩水による接触角は0度であった。また、得られた不織布表面の200倍のSEM顕微鏡写真を図2に示す。

## 【0078】

前記不織布に水分を前記不織布に対してスプレーにて100mass%含浸させ、130℃に加熱した一对のプレーンロールからなる熱ロールにて線圧500N/cm、加工速度3.3m/分の条件下でゲル加工を施し、本発明の有機電解液電池用セパレータを得た。得られた不織布のゲル加工前の平均繊維径は6.08 $\mu$ m、湿熱ゲル化樹脂を除く繊維の平均繊維径は7.22 $\mu$ mであった。（以下、平均繊維径はゲル加工前のものとする）得られた電池セパレータシート表面の200倍のSEM顕微鏡写真を図3（a）～（d）に示す。図3（a）においては、中央右から下方にかけて皮膜状に見える部分が、膜状のゲル化物である。同様に図3（b）においては、中央部の上下方向、図3（c）においては、左側部分、図3（d）においては、左側部分と右斜め上部分が、それぞれ膜状のゲル化物である。図4には得られた電池セパレータシートの断面500倍のSEM顕微鏡写真を示す。

## 【0079】

## [実施例2]

繊維3を1.2d tex（繊維径13.1 $\mu$ m）、繊維4を1.2d tex（繊維径13.0 $\mu$ m）とした以外は、実施例1と同様の処理をし、有機電解液電池用セパレータを得た。本実施例の不織布の平均繊維径は7.81 $\mu$ m、また、湿熱ゲル化樹脂を除く繊維の平均繊維径は9.52 $\mu$ mであった。

## 【0080】

## [実施例3]

繊維1を3.3d tex（分割後短軸厚み、PP3.96 $\mu$ m、EVOH4.06 $\mu$ m）とした以外は、実施例1と同様の処理をし、有機電解液電池用セパレータを得た。本実施例の不織布の平均繊維径は6.78 $\mu$ m、また、湿熱ゲル化樹脂を除く繊維の平均繊維径は7.68 $\mu$ mであった。

## 【0081】

## [実施例4]

織度1.4d texの繊維1を70mass%（分割後短軸厚み、PP2.57 $\mu$ m、EVOH2.66 $\mu$ m）、0.8d texの繊維3を30mass%（繊維径10

・ 3  $\mu\text{m}$ ) に変更した以外は、実施例 1 と同様の処理をし、有機電解液電池用セパレータを得た。本実施例の不織布の平均繊維径は 4.92  $\mu\text{m}$ 、また、湿熱ゲル化樹脂を除く繊維の平均繊維径は 6.13  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0082】

##### [比較例 1]

水分を含浸させなかった以外は、実施例 1 と同様の処理をし、有機電解液電池用セパレータを得たが、厚み加工時に収縮しロール巻き取りが困難であった。

#### 【0083】

##### [比較例 2]

繊維 3 を 2.0 d t e x (繊維径 16.8  $\mu\text{m}$ )、繊維 4 を 2.0 d t e x (繊維径 16.6  $\mu\text{m}$ ) とした以外は、実施例 1 と同様の処理をし、有機電解液電池用セパレータを得た。本比較例の不織布の平均繊維径は 9.66  $\mu\text{m}$ 、また、湿熱ゲル化樹脂を除く繊維の平均繊維径は 11.99  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0084】

##### [比較例 3]

繊維 1.4 d t e x の繊維 1 を 20mass% (分割後短軸厚み、PP 2.57  $\mu\text{m}$ 、EVOH 2.66  $\mu\text{m}$ )、0.8 d t e x の繊維 3 を 50mass% (繊維径 10.3  $\mu\text{m}$ )、0.6 d t e x の繊維 4 を 30mass% (繊維径 8.37  $\mu\text{m}$ ) とした以外は、実施例 1 と同様の処理をし、有機電解液電池用セパレータを得た。本比較例の不織布の平均繊維径は 8.51  $\mu\text{m}$ 、また、湿熱ゲル化樹脂を除く繊維の平均繊維径は 9.16  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0085】

##### [比較例 4]

ゲル厚み加工前に親水化処理を施さなかった以外は、実施例 1 と同様の処理をし、有機電解液電池用セパレータを得たが、ゲル加工前の脱塩水による接触角が 105 度であったため、水分が均等に浸透せず均一にゲル化できなかった。

#### 【0086】

##### [比較例 5]

繊維 1 を、繊維 1.4 d t e x の繊維 2 (分割後短軸厚み、PP 2.57  $\mu\text{m}$

、HDPE 2.70  $\mu\text{m}$ ) に変更し、熱ロール加工は水分を付与させず 130℃にて実施したが、厚み加工時不織布の収縮が大きく、ロール巻き取りが不可能であった。実施例 1～4、比較例 1～5 の電池セパレータの物性を表 1 に示す。

【0087】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
繊維種	繊維 1	←	←	繊維 1
複合比 (芯/鞘)	50/50	←	←	50/50
繊維度 (dtex)	1.40	←	3.30	1.40
分割後繊維度 (dtex)	0.088	←	0.206	0.088
分割後短軸厚み ( $\mu\text{m}$ )	(PP) 2.57 (EVOH) 2.66	←	(PP) 3.96 (EVOH) 4.06	(PP) 2.57 (EVOH) 2.66
含有率 (mass%)	50	←	←	70
繊維種	繊維 3	←	←	繊維 3
繊維度 (dtex)	0.8	1.20	0.8	0.8
繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	10.3	13.1	10.3	10.3
含有率 (mass%)	30	←	←	30
繊維種	繊維 4	←	←	—
繊維度 (dtex)	0.5	1.20	0.6	—
繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	8.37	13.0	8.37	—
含有率 (mass%)	20	←	←	—
湿熱ケル化樹脂含有率 (mass%)	25	←	←	35
平均繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	6.08	7.81	6.78	4.92
湿熱接着樹脂除く平均繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	7.22	9.52	7.68	6.13
ケル厚み加工前親水化処理有無	あり	あり	あり	あり
加熱加工水分率 (%)	100	←	←	←
加熱温度 (°C)	130	←	←	←
線圧 (N/cm)	500	←	←	←
加工時収縮率 (%)	1	3	0.5	1
目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	30	←	←	←
厚み ( $\mu\text{m}$ )	47	49	53	43
比容積 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	1.56	1.63	1.77	1.43
加工前平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	16.39	←	←	←
加工前最大孔径 ( $\mu\text{m}$ )	26.61	←	←	←
加工後平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	1.69	3.89	2.56	1.38
加工後最大孔径 ( $\mu\text{m}$ )	7.38	16.3	12.01	6.91
平均孔径低下率 (%)	89.7	77	84.4	91.6
突き刺し強力 (N)	6.79	6.01	6.2	5.72
突き刺し強力標準偏差 (N)	0.57	0.72	0.65	0.52
親水処理前の不織シート表面の接触角 (度)	105	105	105	105
親水処理後、ゲル加工前の不織シート表面の接触角 (度)	0	0	0	0
ゲル加工後のセパレータ表面の接触角 (度)	0	0	0	0
膜状の割合 (%)	56	58	58	65

【0088】



【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
繊維種	繊維 1	←	←	繊維 1	繊維 2
複合比 (芯/鞘)	50/50	←	←	50/50	50/50
繊度 (dtex)	1.40	←	1.40	1.40	1.40
分割後繊度 (dtex)	0.088	←	0.088	0.088	0.088
分割後短軸厚み (μm)	(PP) 2.57 (EVOH) 2.66	←	(PP) 2.57 (EVOH) 2.66	(PP) 2.57 (EVOH) 2.66	(PP) 2.57 (PE) 2.70
含有率 (mass%)	50	←	20	50	50
繊維種	繊維 3	←	←	繊維 3	繊維 3
繊度 (dtex)	0.8	2.0	←	0.8	0.8
繊維径 (μm)	10.3	16.8	←	10.3	10.3
含有率 (mass%)	30	←	←	30	30
繊維種	繊維 4	←	←	繊維 4	繊維 4
繊度 (dtex)	0.5	2.0	←	0.5	0.5
繊維径 (μm)	8.37	16.6	←	8.37	8.37
含有率 (mass%)	20	←	←	20	20
湿熱ゲル化樹脂含有率 (mass%)	25	←	10	25	0
平均繊維径 (μm)	6.08	9.66	8.51	6.08	6.09
湿熱接着樹脂除く平均繊維径 (μm)	7.22	11.99	9.26	7.22	6.09
ゲル厚み加工前親水処理有無	あり	あり	あり	なし	あり
カレンダー加工水分率 (%)	0	100	←	←	←
カレンダー温度 (°C)	130	130	←	←	←
線圧 (N/cm)	500	500	←	←	←
加工時収縮率 (%)	5	3	5	5	8
目付 (g/m <sup>2</sup> )	30	←	←	←	←
厚み (μm)	47	58	46	47	採取不可
比容積 (cm <sup>3</sup> /g)	1.57	1.93	1.53	1.57	
加工前平均孔径 (μm)	16.39	←	←	←	20.6
加工前最大孔径 (μm)	26.61	←	←	←	46.2
加工後平均孔径 (μm)	6.23	8.24	7.76	3.89	採取不可
加工後最大孔径 (μm)	21.2	21.1	54.61	23.32	
平均孔径低下率 (%)	62	49.7	52.7	76.3	
突き刺し強力 (N)	6.37	5.65	6.02	6.37	
突き刺し強力標準偏差 (N)	1.34	0.98	0.98	1.33	
親水処理前の不織シート表面の接触角 (度)	105	105	105	105	115
親水処理後、ゲル加工前の不織シート表面の接触角 (度)	0	0	40	—	50
ゲル加工後のセパレータの接触角 (度)	0	0	45	105	—
膜状の割合 (%)	35	55	33	57	

【0089】

表 1 から明らかな通り、実施例 1～4 の何れにおいても、良好なゲル加工性を維持しながら、孔径が小さく、平均孔径と最大孔径の範囲が適正化され、突き刺し強力標準偏差及びゲル化物の膜状度の割合が所望の範囲である不織布が得られることが確認できた。これを用いたセパレータは、電池の不良品率が低く、短絡が発生しなかった。比較例 1 では、水分を含浸させなかったため湿熱ゲル化樹脂がゲル化せずセパレータの孔径及び厚みが低減できなかった。また、水分を付

与させていないため熱ロールの温度が直接不織布にかかり、その結果、繊維3の鞘樹脂の融点以上となったため不織布の収縮も大きかった。これをセパレータとして用いると微粉末短絡及びデンドライト短絡が発生した。比較例2では、繊維径が大きいため孔径が小さくならなかったため、セパレータとして用いると、微粉末短絡が発生した。比較例3では、湿熱ゲル化樹脂の含有率が少なかったため、湿熱ゲル化樹脂が十分に繊維間へ拡がらず孔径特に最大孔径が小さくならなかった。これをセパレータとして用いると微粉末短絡が発生した。

また、比較例4では、ゲル厚み加工前に親水処理を施さなかったため、不織布に水分を均一に付与することができず最大孔径が小さくならず、また突き刺し強力バラツキが大きくなった。これをセパレータとして用いると微粉末短絡及びデンドライト短絡が発生した。比較例5では、湿熱ゲル化樹脂を使用しなかったために、厚み加工時、不織布の収縮が大きくロールへの巻き取りが不可能であった。

#### 【0090】

##### 【発明の効果】

本発明の有機電解液電池用セパレータは、繊維径15 $\mu$ m以下の繊維と、水分存在下で加熱することによってゲル化し得る性質を有する樹脂を含む不織布で構成され、前記不織布を構成する繊維が湿熱ゲル化樹脂が湿熱ゲル化したゲル化物で固定されて、ASTM F 316 86に準拠して測定される不織布の平均孔径が0.3～5 $\mu$ m、且つ最大孔径が3～20 $\mu$ mの範囲を満たすことによって得られる。得られたセパレータは、不織布の熱加工時の寸法変化が小さく、孔径が小さく、平均孔径と最大孔径の範囲が適正化され、突き刺し強力が大きく、突き刺し強力バラツキが小さい、即ち、歩留まりに優れ、電池の不良品率の小さい、特に短絡防止性に優れた有機電解液電池用セパレータを安価に提供することができる。具体的には、前記湿熱ゲル化樹脂を用いることによって前記湿熱ゲル化樹脂および各構成繊維の融点以下での熱圧着処理が可能となるため、ゲル加工時の不織布の寸法安定性がよいため、歩留まりに優れた有機電解液電池用セパレータを得ることができる。また、ゲル加工の際、不織シートへ均一に水分を付与させ熱圧着処理を施すことによって、略均一に分散した前記湿熱ゲル化樹脂がゲル化し押し拡げられ、ゲル化物となって構成する繊維を不織布内部まで略均一に固

定するため、孔径が小さく、平均孔径と最大孔径の範囲が適正化され、突き刺し強力が大きく、突き刺し強力のバラツキが小さい、即ち、電池の不良品率の小さい、特に短絡防止性に優れた有機電解液電池用セパレータを得ることができる。本発明の有機電解液電池用セパレータは、一般民生用やハイブリッド自動車（H E V）や電気自動車（P E V）に用いられるリチウムイオン二次電池に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例において使用した不織布表面の接触角を測定する方法を示す断面図。

【図 2】 本発明の実施例 1 で得られた不織布表面の 200 倍の S E M 顕微鏡写真。

【図 3】 （a）～（d）は、本発明の実施例 1 で得られた電池セパレータシート表面の 200 倍の S E M 顕微鏡写真。

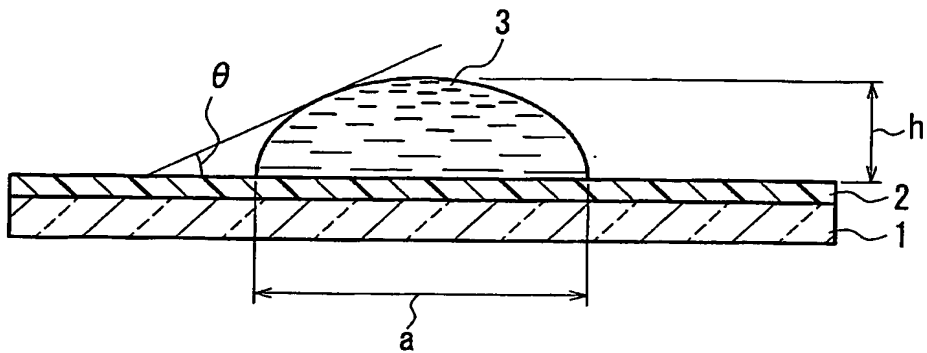
【図 4】 本発明の実施例 1 で得られた電池セパレータシート断面の 500 倍の S E M 顕微鏡写真。

【符号の説明】

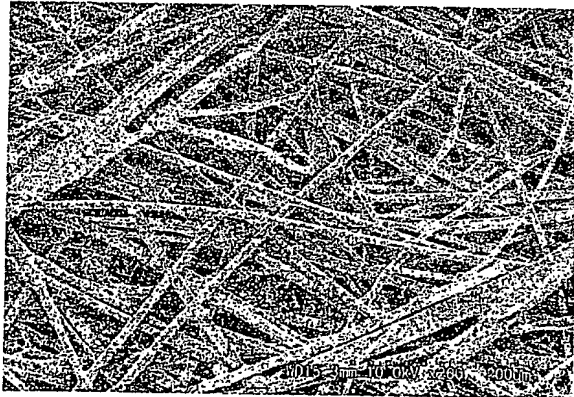
- 1 ガラス板
- 2 試料
- 3 純水
- a 水滴の直径
- h 水滴の高さ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



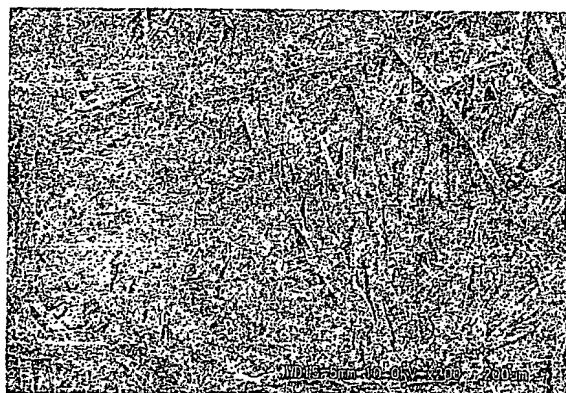
【図 3】



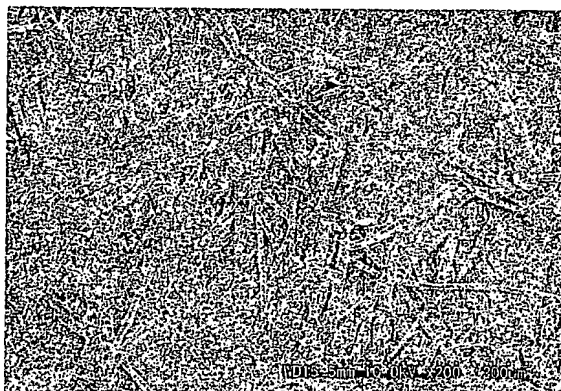
(a)



(b)

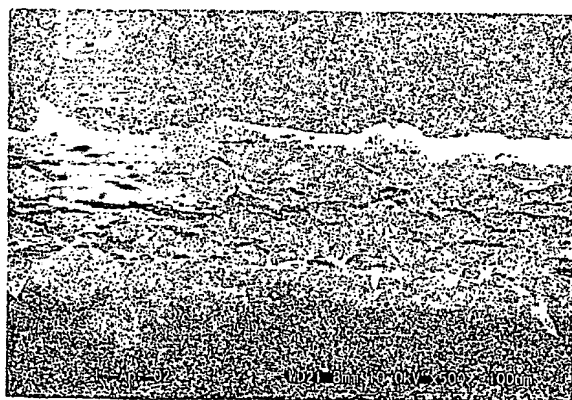


(c)



(d)

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】従来使用されている不織布を用いた多孔質セパレータに代わる、安価に製造可能で、歩留まりに優れ、微粉末短絡及びデンドライト短絡に優れた電池用セパレータを提供する。

【解決手段】ポリプロピレン等の繊維径 $15\mu\text{m}$ 以下の繊維と、水分存在下で加熱することによってゲル化し得る例えばエチレンービニルアルコール共重合体からなる湿熱ゲル化樹脂を含む不織布で構成され、前記不織布を構成する繊維がゲル化物で固定されて、ASTM F 316 86に準拠して測定される不織布の平均孔径が $0.3\sim 5\mu\text{m}$ 、且つ最大孔径が $3\sim 20\mu\text{m}$ の範囲を満たす電池用セパレータとする。湿熱ゲル化前に、不織シートを親水処理しておくのが好ましい。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 1 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 9 2 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区久太郎町 3 丁目 6 番 8 号

氏 名

大和紡績株式会社

特願 2002-310152

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[300049578]

1. 変更年月日

2000年 6月15日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

氏 名

ダイワボウポリテック株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**